

22.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

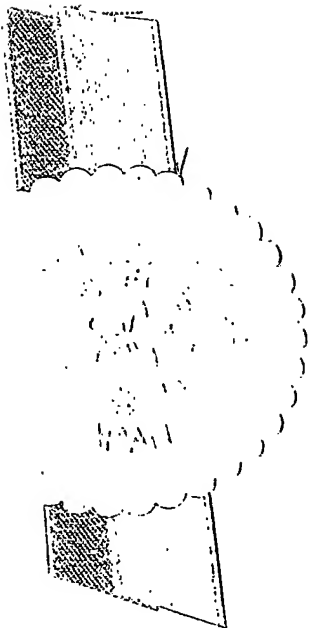
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 9 月 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 2 5 9 0 4 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 2 5 9 0 4 6]

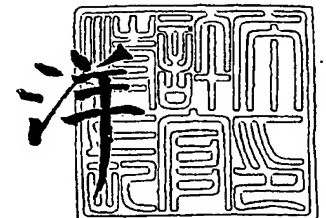
出 願 人 日 本 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):



2 0 0 5 年 1 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 NK0406
【提出日】 平成16年 9月 6日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】 C01G 37/04
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県徳山市晴海町 1 - 2 日本化学工業株式会社 徳山工場内
 【氏名】 小瀧 秀樹
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県徳山市晴海町 1 - 2 日本化学工業株式会社 徳山工場内
 【氏名】 番田 知宏
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県徳山市晴海町 1 - 2 日本化学工業株式会社 徳山工場内
 【氏名】 原 孝志
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県徳山市晴海町 1 - 2 日本化学工業株式会社 徳山工場内
 【氏名】 高木 伸夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000230593
 【氏名又は名称】 日本化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100076532
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 羽鳥 修
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101292
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 松嶋 善之
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-412589
 【出願日】 平成15年12月10日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013398
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0305749

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

シュウ酸の含有量がクロムに対して 8 重量%以下であることを特徴とする塩化クロム水溶液。

【請求項 2】

全有機炭素がクロムに対して 4 重量%以下である請求項 1 記載の塩化クロム水溶液。

【請求項 3】

組成式 $\text{Cr}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$ (式中、 $0 < x \leq 2$ 、 $1 \leq y < 3$ 、 $x + y = 3$) で表される塩基性塩化クロムを含有する請求項 1 又は 2 記載の塩化クロム水溶液。

【請求項 4】

20℃での比重が 1.35～1.44 であり、塩素とクロムとのモル比 (Cl/Cr) が 1 以上 3 未満である請求項 3 記載の塩化クロム水溶液。

【請求項 5】

濃度が Cr 換算で 8.2～14 重量%である請求項 3 又は 4 記載の塩化クロム水溶液。

【請求項 6】

水溶液中の不純物金属イオンが CrCl_3 として 40 重量%換算あたり $\text{Na} \leq 30 \text{ ppm}$ 、 $\text{Fe} \leq 20 \text{ ppm}$ である請求項 1 ないし 5 の何れかに記載の塩化クロム水溶液。

【請求項 7】

Cr と結合していないフリーの塩素イオンを実質的に含まない請求項 3 ないし 5 の何れかに記載の塩化クロム水溶液。

【請求項 8】

クロム酸水溶液に、反応の第一段階として、一価アルコール又は二価アルコールからなる有機還元剤を添加してクロム酸の一部を先行して還元し、次いで、塩酸と該有機還元剤とを混合して添加し、反応を完結させることを特徴とする塩化クロム水溶液の製造方法。

【請求項 9】

一価アルコール又は二価アルコールがメタノール、エチレングリコール又はトリメチレングリコールである請求項 8 記載の塩化クロム水溶液の製造方法。

【請求項 10】

塩酸を、クロム酸に対して、1 モル当量以上 3 モル当量以下で添加する請求項 8 又は 9 記載の塩化クロム水溶液の製造方法。

【請求項 11】

シュウ酸含有量がクロムに対して 2 重量%以下であることを特徴とする塩化クロム結晶。

【請求項 12】

クロム酸水溶液に、反応の第一段階として、一価アルコール又は二価アルコールからなる有機還元剤を添加してクロム酸の一部を先行して還元し、次いで、塩酸と該有機還元剤とを混合して添加し、反応を完結させて塩化クロム水溶液を得、次いで該塩化クロム水溶液を加熱濃縮し、更に冷却させることにより塩化クロム結晶を析出させることを特徴とする塩化クロム結晶の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】塩化クロム水溶液及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩化クロム水溶液及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、塩化クロムの製造方法としては、鉍石をアルカリ酸化焙焼して得た重クロム酸ソーダ溶液に硫酸を加え、有機物で還元して硫酸クロム溶液とし、これに苛性ソーダまたはソーダ灰を加えて水酸化クロムまたは炭酸クロムの沈澱を造り、濾過、水洗した後、塩酸を加えて溶解する方法が知られている。あるいは、炭素還元剤を用いてクロム鉍石を電気炉で還元して得た高炭素フェロクロムを硫酸で抽出処理し、この溶液を電気分解して金属クロムとし、金属クロムに塩酸を加えて塩化クロムを製造する方法も知られている。

【0003】

これとは別に本出願人は、クロム酸水溶液に塩酸、及びクロム酸と反応してほとんど炭酸ガスと水に分解し得る有機還元剤を反応させて高純度塩化クロム水溶液を製造する方法を提案した（例えば特許文献1参照）。

【0004】

塩化クロム水溶液とは別に、金属の表面処理剤として硝酸クロム水溶液も知られている。六価のクロムフリーの硝酸クロム水溶液を得る方法として、水溶液中の全有機炭素の量を特定の範囲とする方法が提案されている（特許文献2参照）。

【0005】

【特許文献1】特開平1-176227号公報

【特許文献2】特開2002-339082号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来法のうち、水酸化クロムを塩酸で溶解する方法は、硫酸クロムに苛性ソーダまたはソーダ灰を加えて得た水酸化クロム沈殿の水洗が大変難しく、水酸化クロム中のナトリウムまたは硫酸塩等の不純物を除くことができない問題を有している。

【0007】

従って本発明の目的は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得る塩化クロム及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、シュウ酸の含有量がクロムに対して8重量%以下であることを特徴とする塩化クロム水溶液を提供することにより前記目的を達成したものである。

【0009】

また本発明は、クロム酸水溶液に、反応の第一段階として、一価アルコール又は二価アルコールからなる有機還元剤を添加してクロム酸の一部を先行して還元し、次いで、塩酸と該有機還元剤とを混合して添加し、反応を完結させることを特徴とする塩化クロム水溶液の製造方法を提供するものである。

【0010】

更に本発明は、シュウ酸含有量がクロムに対して2重量%以下であることを特徴とする塩化クロム結晶を提供するものである。

【0011】

更に本発明は、クロム酸水溶液に、反応の第一段階として、一価アルコール又は二価アルコールからなる有機還元剤を添加してクロム酸の一部を先行して還元し、次いで、塩酸と該有機還元剤とを混合して添加し、反応を完結させて塩化クロム水溶液を得、次いで該塩化クロム水溶液を加熱濃縮し、更に冷却させることにより塩化クロム結晶を析出させる

ことを特徴とする塩化クロム結晶の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明の塩化クロム水溶液及び塩化クロム結晶は、シュウ酸の含有量が微量であり、これを用いて金属の表面処理を行うと、優れた光沢の製品が得られる。また本発明の製造方法によれば、シュウ酸の含有量が極めて少ない塩化クロムが工業的に有利に製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の塩化クロム水溶液は、有機物の一種であるシュウ酸の含有量が低レベルであることによって特徴付けられる。詳細には、シュウ酸の含有量が低レベルであると、本発明の塩化クロム水溶液を金属の表面処理に用いた場合に、極めて優れた光沢の製品が得られることが判明した。先に説明した特許文献2に記載の技術では六価のクロムを還元させるために、でんぷんやブドウ糖など炭素数の多い有機還元剤を用いていることに起因して、水溶液中に存在しているシュウ酸の量が本発明よりも高いレベルになっている。

【0014】

本発明の塩化クロム水溶液中におけるシュウ酸の量は、クロムに対して8重量%以下、好ましくは6重量%以下、更に好ましくは4重量%以下、一層好ましくは実質的に含まないという低レベルなものである。シュウ酸の量は、例えばイオンクロマトグラフィーによって測定することができる。本発明の塩化クロム水溶液におけるシュウ酸の含有量の下限值に特に制限はないが、後述する製造方法を用いるとシュウ酸を実質的に含まないという極めて低いレベルにすることができる。

【0015】

本発明の塩化クロム水溶液は、全有機炭素（以下TOCともいう）が低レベルであることによって特徴付けられる。本発明者らの検討の結果、前述したシュウ酸の含有量が低レベルであることに加え、TOCが低レベルであると、本発明の塩化クロム水溶液を金属の表面処理剤として用いた場合に、一層優れた光沢の製品が得られることが判明した。

【0016】

TOCとは、有機物として溶液中に残留しているCの総量である。本発明の塩化クロム水溶液は、TOCがクロムに対して好ましくは4重量%以下、好ましくは2重量%以下という低レベルのものである。先に述べた特許文献2では、六価のクロムを確実に三価のクロムに還元させるために、硝酸クロム水溶液中に0.3重量%以上のTOCが必要であることが記載されている。しかし本発明者らがTOCに関して詳細に検討を行ったところ、TOCの量を増やすと、塩化クロム水溶液を金属の表面処理剤として用いた場合に十分な光沢が得られないことが判明した。本発明の塩化クロム水溶液を、後述する製造方法で製造すれば、TOCが低レベルであっても、六価のクロムを確実に消滅させることができる。本発明の塩化クロム水溶液におけるTOCの下限值に特に制限はないが、後述する製造方法を用いると0.5重量%という極めて低レベルとすることができる。

【0017】

本発明の塩化クロム水溶液中のTOCは、例えば島津製作所製のTOC500型全有機炭素計によって測定することができる。

【0018】

本発明の塩化クロム水溶液は、TOCが低レベルであるにもかかわらず、水溶液中に六価のクロムが実質的に存在していない。従って本発明の塩化クロム水溶液には、環境負荷が小さいという利点がある。かかる水溶液は、後述する製造方法によって好適に製造される。

【0019】

本発明の塩化クロム水溶液は、組成式 $\text{Cr}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$ （式中、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $x + y = 3$ で表される）化合物を含むものである。本発明の塩化クロム水溶液は、多くの場合 CrCl_3 換算で25重量%以上の水溶液であり、好ましくは35重量%以

上の水溶液である。41重量%を超えると、条件によっては結晶が析出してしまふ。前記組成式で表される化合物には、 CrCl_3 で表される塩化クロムの他に、この塩素の一部を水酸基で置換した化合物である塩基性塩化クロム、即ち前記組成式において $0 < x \leq 2$ 、 $1 \leq y < 3$ 、 $x + y = 3$ で表される化合物が含まれる。塩基性塩化クロムの例としては $\text{Cr}(\text{OH})_{0.5}\text{Cl}_{2.5}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 等が挙げられる。なお以下の説明において、塩化クロムというときには、文脈によって CrCl_3 で表される塩化クロムを意味する場合と、塩基性塩化クロムを意味する場合とがある。また両者を総称して単に塩化クロムと呼ぶ場合もある。

【0020】

前記の組成式で表される化合物は、本発明の塩化クロム水溶液中にそれぞれ単独で存在していてもよく、或いは2種以上の任意の組み合わせで存在していてもよい。2種以上を組み合わせることで、具体的な用途にふさわしい溶液を調製することができる。

【0021】

本発明の塩化クロム水溶液が、前記の組成式中 $x = 0$ で $y = 3$ の場合、該水溶液の20℃での比重は好ましくは1.25～1.46である。

【0022】

一方、本発明の塩化クロム水溶液が塩基性塩化クロム水溶液である場合には、該水溶液は20℃での比重が好ましくは1.35～1.44、更に好ましくは1.40～1.44である。水溶液の比重がこの範囲内であれば、長期間保存しても液の偏重が発生せず、塩化クロムの結晶が析出しにくいので好ましい。比重を前記範囲内とするためには、例えば次に述べるように、塩基性塩化クロムにおける塩素とクロムとのモル比 (Cl/Cr) を1以上3未満とすればよい。

【0023】

塩基性塩化クロム水溶液においては、塩基性塩化クロムにおける塩素とクロムとのモル比 (Cl/Cr) が好ましくは1以上3未満である。当該モル比がこの範囲内であれば、塩化クロムの結晶が発生しにくくなる。本発明においては、前述した比重及び塩素とクロムとのモル比が、塩化クロムの結晶化を一層効果的に防ぐうえで重要な要因となる。

【0024】

塩基性塩化クロムにおける塩素とクロムとのモル比を前記の範囲内とするためには、例えば後述する製造方法を用いればよい。

【0025】

塩基性塩化クロム水溶液における塩基性塩化クロムの濃度は、具体的な用途に応じ適切に調整される。一般に Cr 換算で8.2重量%以上、特に11.4重量%以上であることが好ましい。濃度の上限は特に制限されないが14重量%、特に13.5%程度であることが適切である。塩基性塩化クロムの濃度は、イオン交換水や純水などの希釈水を加えることにより容易に調整できる。従って本発明の塩基性塩化クロム水溶液においては、塩化クロムの濃度を使用目的に応じて自由に調整することができるという利点がある。

【0026】

六価のクロム化合物は侵食性や酸化性を有するので、これを原料として得られる塩化クロム水溶液には不純物金属イオン、特に Na 、 Fe 及び Cu が不可避免的に多量に混入する。これに対して、本発明の塩化クロム水溶液はこれらのイオンの含有量が極めて少ないことによっても特徴付けられる。具体的には、塩化クロム水溶液中の不純物金属イオンが CrCl_3 として40重量%換算あたり、 Na が好ましくは30ppm以下、更に好ましくは20ppm以下という低いレベルになっている。 Cu に関しては好ましくは30ppm以下、更に好ましくは20ppm以下となっている。 Fe に関しては、好ましくは20ppm以下、更に好ましくは10ppm以下となっている。このような高純度の塩化クロム水溶液は、特にこれをクロム触媒の原料として用いられる水酸化クロムの製造に用いると、高純度の水酸化クロムが得られるという有利な効果が奏されるので好ましい。不純物金属イオンの濃度測定には、例えば ICP-AES が用いられる。

【0027】

本発明の塩基性塩化クロム水溶液は、Crと結合していないフリーの塩素イオンを実質的に含まないことによって特徴付けられる。フリーの塩素イオンを実質的に含まないことは、本発明の塩化クロム水溶液を例えば高濃度で長期保管する場合に、結晶の析出を抑えることができるという有利な効果が奏されるので好ましい。

【0028】

本発明の塩化クロム水溶液は、例えば金属の表面処理用、触媒用として好ましく使用することができる。特に金属の表面処理に用いた場合には、光沢に優れた製品が得られるという利点がある。

【0029】

次に本発明の塩化クロム水溶液の好適な製造方法について説明する。該製造方法は、クロム酸水溶液に、反応の第一段階として、有機還元剤を添加してクロム酸の一部を先行して還元し、次いで、塩酸と有機還元剤とを混合して添加し、反応を完結させる点に特徴を有する。

【0030】

まず、原料であるクロム酸水溶液は、例えばクロム鉱石をアルカリ酸化焙焼して得たクロム酸ソーダを出発原料とし、種々の精製処理を施して得た三酸化クロムを水に溶解して得られる。このようにして得られたクロム酸水溶液は、硫酸クロムに苛性ソーダ又はソーダ灰を加えて得られた水酸化クロムや炭酸クロムを原料として調製されたクロム酸水溶液や、高炭素フェロクロムを硫酸又は塩酸で溶解して得られたクロム酸水溶液に比べてFe、Na、Mg、Al、Ca、Ni、Mo、W等の不純物が極めて少ないものである。

【0031】

なお、クロム酸水溶液は反応系において溶液であればよく、当初の反応時に三酸化クロムを使用することも可能である。しかし、多くの場合はこれに水を加え、溶解して調製された水溶液を使用する。クロム酸水溶液の濃度に特に制限はないが、一般的な範囲として20～60重量%であることが好ましい。

【0032】

クロム酸水溶液に添加される有機還元剤としては、後述の還元反応において炭酸ガスと水とに殆ど分解し、実質的に有機分解物が残らないものであれば特に限定されない。例えばメタノール等の一価アルコール、エチレングリコール、トリメチレングリコール等の二価アルコールが好適に使用される。他の有機還元剤としては、グルコースなどの単糖類、マルトースなどの二糖類、でんぷんなどの多糖類を用いることができるが、炭素数の多い糖類を用いると有機分解物が残りやすく、シュウ酸の含有量を低レベルにすることが容易でない。またシュウ酸を含むTOCを低レベルにすることが容易でない。従って本製造方法においては、シュウ酸が生成しにくく且つTOCを低レベルにすることが容易な還元剤である一価又は二価アルコールを用いることが好ましい。また、一価又は二価アルコールを用いると、化学量論量に近い還元反応を得やすいという利点もある。これらの観点から低級アルコール（例えば炭素数4以下のアルコール）、特にメタノール、エチレングリコール又はトリメチレングリコールを用いることが好ましく、とりわけメタノールを用いることが好ましい。

【0033】

有機還元剤は、水に希釈した状態で添加すればよい。水に希釈する場合は、有機還元剤の濃度を10～30重量%程度にすることが、操作性および反応の管理の点から好ましい。

【0034】

有機還元剤と共にクロム酸水溶液に添加される塩酸としては、工業用のものを用いることができ、合成塩酸又は副生塩酸のいずれでも良い。通常は濃度が35重量%、比重1.15のものが用いられる。しかしこれに限定されない。これらの諸原料は本発明の目的上可及的に高濃度のものを用いることが望ましい。

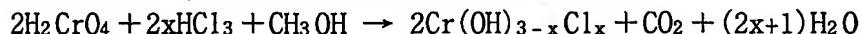
【0035】

まず、反応の第一段階として有機還元剤をクロム酸水溶液に添加し、クロム酸の一部を

先行して還元した後、塩酸と有機還元剤を混合してクロム酸水溶液に添加する。それぞれの添加速度に特に制限はない。特許文献2記載の方法のように、あらかじめ酸とクロム酸水溶液と混合しておき、有機還元剤を添加する方法では、塩化クロムの製造においては、酸化還元反応の反応熱による温度上昇に伴って、塩化クロミルが発生するので危険である。

【0036】

有機還元剤として例えばメタノールを用いた場合における本製造方法の反応式は以下の通りである（式中 x は 0 以上 3 以下の数を表す）。



【0037】

前記の反応式に示すように、クロム酸を塩化クロムに転換するのに要する塩酸の理論量（化学量論量）を a 、クロム酸を還元するのに要する有機還元剤の理論量（化学量論量）を b としたとき、還元剤を添加している間は常に $a < b$ の関係を維持することが好ましい。添加方法は、前述の通り、反応の第一段階として、有機還元剤を添加してクロム酸の一部を先行して還元し、次いで塩酸と還元剤との混合溶液を添加する。この添加方法は、高度な管理を必要とせず、常に $a < b$ の関係を維持でき、操作性の点から好ましい方法である。これによって、三価のクロムと結合していない塩酸とクロム酸が反応し、塩化クロミルを発生するのを抑制するという有利な効果が奏される。

【0038】

有機還元剤をクロム酸水溶液に添加することで酸化還元反応が開始する。反応はかなりの発熱を伴って速やかに進行する。反応温度は、通常 $90 \sim 110^\circ\text{C}$ である。発生した水蒸気は、コンデンサーによって冷却して反応系内に還流させる。

【0039】

塩基性塩化クロム水溶液を得る場合には、塩酸を、クロム酸に対して、1 モル当量以上 3 モル当量未満で添加すればよい。

【0040】

反応終了後、暫時熟成させ、そのまま製品とすることができる。熟成は、30 分以上、 $90 \sim 110^\circ\text{C}$ で行うことが好ましい。かかる熟成は、溶液中に存在する Cr^{6+} を実質的に 0 にすることと、シュウ酸の含有量をクロムに対して 8 重量% 以下にすることが主な目的である。必要に応じて更に有機還元剤を加えて残存している Cr^{6+} を完全に還元する。また、必要に応じ塩酸を加え、クロムイオンと塩素イオンとのモル比を微調整してもよい。

【0041】

本製造方法で得られた塩化クロム水溶液は、シュウ酸の含有量が低レベルであり、しかも六価のクロムが実質的に存在していない。得られた塩化クロム水溶液は、必要であればこれを加熱濃縮し、冷却させることにより塩化クロムの結晶を得ることができる。得られた塩化クロム結晶はシュウ酸の含有量がクロムに対して 2 重量% 以下、好ましくは実質的に含まないという低レベルのものとなる。また六価のクロムを実質的に含有していない。

【0042】

前記の加熱濃縮では、塩化クロム水溶液中の水分を除去すれば良い。加熱濃縮は反応が完結した後でも、反応中に行っても良い。反応中に加熱濃縮する場合には、発生した水蒸気をコンデンサーによって凝縮させ、その水を反応系外へ抜き取ることで濃縮を行うと効率が高く、工業的に有利である。

【実施例】

【0043】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。特に断らない限り「%」は「重量%」を意味する。

【0044】

【実施例1】

コンデンサー付ガラス製反応容器に、水を 251.6 g 入れ、更に三酸化クロム 253

1 gを投入し、充分攪拌して溶解し、50%のクロム酸水溶液とした。還元剤としてはメタノールを用いた。反応の第一段階として、99.5%メタノール12.2 gに水を48.4 g加えた20%のメタノール水溶液を1.0 g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は20%メタノール水溶液60.6 gを約1時間で添加する速度である。また、99.5%メタノール12.2 gは、クロム酸を30%還元するのに相当する量である。

【0045】

第一段階の還元剤添加終了後、99.5%メタノール28.4 gと35%塩酸789.5 gの混合溶液817.9 gを6.8 g/minの速度で添加した。この添加速度は、メタノールと塩酸の混合溶液817.9 gを2時間で添加する速度である。反応中に、327.7 gの凝縮水を系外へ抜き取り、濃縮を行った。還元剤と塩酸の混合溶液の添加終了後、熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存の Cr^{6+} をチェックし、メタノール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。以下に述べるジフェニルカルバジット法にて Cr^{6+} の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に塩化クロミルの発生はみられなかった。得られた塩化クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

【0046】

＜ジフェニルカルバジット法による六価クロムの検出方法＞

反応液を少量時計皿に取り、(1+5)硫酸を3～5滴滴下し、これにジフェニルカルバジットを滴下し、赤紫に変色しない点を還元反応の終点とした。

【0047】

【表1】

CrCl_3	40.5%
Cr	13.3%
Cl	27.2%
Cl/Crモル比	3.00
比重	1.44
Cr^{6+}	検出されず
シュウ酸(対Cr)	検出されず
TOC(対Cr)	0.5%
Fe	6ppm
Na	20ppm
Cu	検出されず

【0048】

【実施例2】

コンデンサー付ガラス製反応容器に、60%クロム酸水溶液420.6 g及び水84.1 gを入れ、充分攪拌して、50%のクロム酸水溶液とした。還元剤としてはエチレングリコールを用いた。反応の第一段階として、98.5%エチレングリコール14.3 gに水を56.2 g加えた20%のエチレングリコール水溶液を1.2 g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は20%エチレングリコール水溶液70.5 gを約1時間で添加する速度である。また、98.5%エチレングリコール14.3 gは、クロム酸を30%還元するのに相当する量である。

【0049】

第一段階の還元剤添加終了後、98.5%エチレングリコール33.4 gと35%塩酸789.5 gの混合溶液822.9 gを6.9 g/minの速度で添加した。この添加速度は、エチレングリコールと塩酸の混合溶液822.9 gを2時間で添加する速度である。反応中に、331.5 gの凝縮水を系外へ抜き取り、濃縮を行った。還元剤と塩酸の混

合溶液の添加終了後、熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存の Cr^{6+} をチェックし、エチレングリコール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にて Cr^{6+} の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に塩化クロミルの発生はみられなかった。得られた塩化クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

【0050】

【表2】

CrCl_3	40.5%
Cr	13.3%
Cl	27.4%
Cl/Crモル比	3.02
比重	1.44
Cr^{6+}	検出されず
シュウ酸(対Cr)	1.5%
TOC(対Cr)	0.8%
Fe	5ppm
Na	18ppm
Cu	検出されず

【0051】

〔実施例3〕

コンデンサー付ガラス製反応容器に、60%液体クロム酸420.6g、水151.1gをいれ、充分攪拌して、44%のクロム酸水溶液とした。還元剤としては99.5%メタノールを用いた。反応の第一段階として、99.5%メタノール12.2gに水を48.4g加えた20%のメタノール水溶液を1.0g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は20%メタノール水溶液60.6gを約1時間で添加する速度である。また、99.5%メタノール12.2gは、クロム酸を30%還元するのに相当する量である。

【0052】

第一段階の還元剤添加終了後、99.5%メタノール28.4gと35%塩酸394.8gの混合溶液423.2gを3.5g/minの速度で添加した。この添加速度は、メタノールと塩酸の混合溶液423.2gを2時間で添加する速度である。還元剤と塩酸の混合溶液の添加終了後、熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存の Cr^{6+} をチェックし、メタノール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にて Cr^{6+} の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に塩化クロミルの発生はみられなかった。得られた塩化クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

【0053】

【表 3】

Cr(OH) _{1.5} Cl _{1.5}	33.3%
Cr	13.2%
Cl	13.6%
Cl/Crモル比	1.51
比重	1.36
Cr ⁶⁺	検出されず
シュウ酸(対Cr)	検出されず
TOC(対Cr)	1.7%
Fe	6ppm
Na	20ppm
Cu	検出されず

【0054】

〔実施例 4〕

コンデンサー付ガラス製反応容器に、水を256.0g入れ、更に三酸化クロム256.0gを投入し、充分攪拌して溶解し、50%のクロム酸水溶液とした。還元剤としては98.5%エチレングリコールを用いた。反応の第一段階として、98.5%エチレングリコール15.0gに水を38.9g加えた27%のエチレングリコール水溶液を0.9g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は27%エチレングリコール水溶液53.9gを約1時間で添加する速度である。また、98.5%エチレングリコール15.0gは、クロム酸を31%還元するのに相当する量である。

【0055】

第一段階の還元剤添加終了後、98.5%エチレングリコール33.3gと35%塩酸399.7gの混合溶液433.0gを3.6g/minの速度で添加した。この添加速度は、エチレングリコールと塩酸の混合溶液433.0gを2時間で添加する速度である。還元剤と塩酸の混合溶液の添加終了後、熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存のCr⁶⁺をチェックし、エチレングリコール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にてCr⁶⁺の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に塩化クロミルの発生はみられなかった。得られた塩化クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

【0056】

【表 4】

Cr(OH) _{1.5} Cl _{1.5}	35.2%
Cr	14.0%
Cl	16.0%
Cl/Crモル比	1.68
比重	1.39
Cr ⁶⁺	検出されず
シュウ酸(対Cr)	2.9%
TOC(対Cr)	2.9%
Fe	8ppm
Na	22ppm
Cu	検出されず

【0057】

〔実施例 5〕

コンデンサー付ガラス製反応容器に、60%液体クロム酸420.6g、水84.1gをいれ、充分攪拌して、50%のクロム酸水溶液とした。還元剤としては99.5%メタノールを用いた。反応の第一段階として、99.5%メタノール12.2gに水を48.4g加えた20%のメタノール水溶液を1.0g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は20%メタノール水溶液60.6gを約1時間で添加する速度である。また、99.5%メタノール12.2gは、クロム酸を30%還元するのに相当する量である。

【0058】

第一段階の還元剤添加終了後、99.5%メタノール28.4gと35%塩酸526.4gの混合溶液554.8gを4.6g/minの速度で添加した。この添加速度は、メタノールと塩酸の混合溶液554.8gを2時間で添加する速度である。反応中に、64.6gの凝縮水を系外へ抜き取り、濃縮を行った。還元剤と塩酸の混合溶液の添加終了後、熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存の Cr^{6+} をチェックし、メタノール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にて Cr^{6+} の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に塩化クロミルの発生はみられなかった。得られた塩化クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

【0059】

【表5】

$\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$	36.0%
Cr	13.4%
Cl	18.2%
Cl/Crモル比	1.99
比重	1.43
Cr^{6+}	検出されず
シュウ酸(対Cr)	検出されず
TOC(対Cr)	1.2%
Fe	6ppm
Na	21ppm
Cu	検出されず

【0060】

【実施例6】

コンデンサー付ガラス製反応容器に、60%液体クロム酸420.6g、水84.1gをいれ、充分攪拌して、50%のクロム酸水溶液とした。還元剤としては99.5%メタノールを用いた。反応の第一段階として、99.5%メタノール12.2gに水を48.4g加えた20%のメタノール水溶液を1.0g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は20%メタノール水溶液60.6gを約1時間で添加する速度である。また、99.5%メタノール12.2gは、クロム酸を30%還元するのに相当する量である。

【0061】

第一段階の還元剤添加終了後、99.5%メタノール28.4gと35%塩酸658.0gの混合溶液686.4gを5.7g/minの速度で添加した。この添加速度は、メタノールと塩酸の混合溶液686.4gを2時間で添加する速度である。反応中に、196.2gの凝縮水を系外へ抜き取り、濃縮を行った。還元剤と塩酸の混合溶液の添加終了後、熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存の Cr^{6+} をチェックし、エチレングリコール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にて Cr^{6+} の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に塩化クロミルの発生はみられなかった。得られた塩化クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

【0062】

【表6】

Cr(OH) _{0.5} Cl _{2.5}	38.3%
Cr	13.4%
Cl	22.5%
Cl/Crモル比	2.47
比重	1.43
Cr ⁶⁺	検出されず
シュウ酸(対Cr)	検出されず
TOC(対Cr)	0.9%
Fe	4ppm
Na	23ppm
Cu	検出されず

【0063】

〔実施例7〕

コンデンサー付ガラス製反応容器に、60%クロム酸水溶液105.2kg及び水21.0kgを入れ、充分攪拌して、50%のクロム酸水溶液とした。還元剤としてはメタノールを用いた。反応の第一段階として、99.5%メタノール3.0kgに水を12.0kg加えた20%のメタノール水溶液を0.25kg/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は20%メタノール水溶液15.0kgを約1時間で添加する速度である。また、99.5%メタノール3.0kgは、クロム酸を30%還元するのに相当する量である。

【0064】

第一段階の還元剤添加終了後、99.5%メタノール7.1kgと35%塩酸197.4kgの混合溶液204.5kgを1.70kg/minの速度で添加した。この添加速度は、メタノールと塩酸の混合溶液204.5kgを2時間で添加する速度である。反応中に、114.4kgの凝縮水を系外へ抜き取り、濃縮を行った。還元剤と塩酸の混合溶液の添加終了後、熟成を30分継続した。このときの温度は1.05℃であった。熟成後、残存のCr⁶⁺をチェックし、エチレングリコール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にてCr⁶⁺の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に塩化クロミルの発生はみられなかった。反応終了後、常温まで冷却し、一昼夜攪拌を継続した。析出した結晶を遠心分離機で分離し、塩化クロムの結晶61kgを回収した。得られた結晶はX線回折にてCrCl₃・6H₂Oであることが確認された。得られた塩化クロム結晶の組成は以下の通りであった。

【0065】

【表7】

CrCl ₃ ・6H ₂ O	97.8%
Cr	19.1%
Cl	39.0%
Cl/Crモル比	3.00
Cr ⁶⁺	検出されず
シュウ酸(対Cr)	検出されず
TOC(対Cr)	0.1%
Fe	15ppm
Cu	検出されず

【0066】

〔比較例 1〕

コンデンサー付ガラス製反応容器に、水を 251.6 g 入れ、更に三酸化クロム 253.1 g を投入し、充分攪拌して溶解し、50% のクロム酸水溶液とした。還元剤としてはグルコースを用いた。反応の第一段階として、97% グルコース 17.6 g に水を 67.6 g 加えた 20% のグルコース水溶液を 1.4 g/min の速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は 20% グルコース水溶液 85.2 g を約 1 時間で添加する速度である。また、97% グルコース 17.6 g は、クロム酸を 30% 還元するのに相当する量である。

【0067】

第一段階の還元剤添加終了後、97% グルコース 41.0 g と 35% 塩酸 789.5 g の混合溶液 830.5 g を 6.9 g/min の速度で添加した。この添加速度は、グルコースと塩酸の混合溶液 830.5 g を 2 時間で添加する速度である。反応中に、337.0 g の凝縮水を系外へ抜き取り、濃縮を行った。還元剤と塩酸の混合溶液の添加終了後、熟成を 30 分継続した。このときの温度は 105℃ であった。熟成後、残存の Cr^{6+} をチェックし、グルコース水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にて Cr^{6+} の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に塩化クロミルの発生はみられなかった。得られた塩化クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

【0068】

【表 8】

CrCl_3	40.4%
Cr	13.3%
Cl	27.0%
Cl/Cr モル比	2.99
比重	1.45
Cr^{6+}	検出されず
シュウ酸(対Cr)	8.3%
TOC(対Cr)	4.5%
Fe	6ppm
Na	22ppm
Cu	検出されず

【0069】

〔性能評価〕

実施例 1～6 及び比較例 1 で得られた塩化クロム水溶液を用いてクロメート処理液を建浴し、亜鉛めっき鋼板のテストピースを浸漬、乾燥してクロメート処理を行った。処理後の光沢の程度を評価した。その結果を以下の表 9 に示す。表中、◎は光沢が非常に良好であることを示し、○は光沢が良好であることを示し、×は光沢が充分でないことを示す。

【0070】

【表 9】

	クロメート処理
実施例 1	◎
実施例 2	○
実施例 3	◎
実施例 4	○
実施例 5	◎
実施例 6	◎
比較例 1	×

【0071】

前記の結果から明らかなように、実施例の塩化クロム水溶液（本発明品）を用いると、クロメート処理による光沢が優れたものになることが判る。

【0072】

更に、実施例 4 及び 5 並びに比較例 1 で得られた塩化クロム水溶液について、結晶化の起こりやすさを評価した。各サンプルを 50 ml のポリ容器に 40 ml 程度入れ、蓋をして室温およびマイナス 0 度以下の環境下に放置した後に目視で結晶の有無を観察した。結晶の有無については微細な結晶であってもそれが核として成長する可能性が有るため、結晶として判別した。結果を表 10 に示す。

【0073】

【表 10】

保存期間	環境温度					
	室 温			マイナス 0℃以下		
	実施例 4	実施例 5	比較例 1	実施例 4	実施例 5	比較例 1
1 ヶ月	なし	なし	なし	なし	なし	あり
3 ヶ月	なし	なし	なし	なし	なし	あり
1 ヶ年	なし	なし	なし	なし	なし	あり

【0074】

表 10 に示すように、実施例 4 及び 5 で得られた溶液は、マイナス 0 度以下に保存しても結晶が観察されないことが判る。これに対して、従来の塩化クロム水溶液の液組成の代表例である比較例 1 で得られた溶液は、0 度近辺で保存すると結晶が観察された。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 残留有機炭素含有量が極めて少ない塩化クロム水溶液及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の塩化クロム水溶液は、シュウ酸の含有量がクロムに対して8重量%以下であることを特徴とする。これに加えて全有機炭素がクロムに対して4重量%以下であることが好ましい。またCrと結合していないフリーの塩素イオンを実質的に含まないことも好ましい。この塩化クロム水溶液は、クロム酸水溶液に、反応の第一段階として、有機還元剤を添加してクロム酸の一部を先行して還元し、次いで、塩酸と有機還元剤とを混合して添加し、反応を完結させることで好ましく製造される。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 2 5 9 0 4 6

ページ : 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 0 5 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 2 月 1 8 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号

氏 名

日本化学工業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017353

International filing date: 22 November 2004 (22.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-259046
Filing date: 06 September 2004 (06.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse